ÜBER

DIE EINWIRKUNG DER SALPETERSÄURE

AUF

ALDEHYDE UND KETONE,

INSBESONDERE AUF DIMETHYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

HEINRICH APETZ
AUS MEUSELWITZ, SACHSEN-ALTENBURG.

LEIPZIG
GUSTAV FOCK
1894.

Seinen lieben Eltern

in tiefster Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0139

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen; diejenige jedoch auf Aceton selbst ist verhältnismässig noch wenig erforscht.

Das Auftreten von Nitrilen hierbei aber ist erst vor wenigen Jahren beobachtet worden. Zunächst war es Wahlforss[1]), der über das Entstehen von Nitrilen in den Oxydationsprodukten des Ricinusöles einige Mitteilungen machte. Gleichzeitig mit diesem Forscher waren auch Hell und Kitrosky[2]) bemüht neben den entstandenen Fettsäuren die flüchtigen Oxydationsprodukte des Ricinusöles genauer zu untersuchen.

Bei diesen Untersuchungen dieses mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers, des sogenannten Tilleyschen Öles, gelangten sie zu ähnlichen Resultaten wie auch Wahlforss, konnten jedoch noch ausser den von dem genannten Forscher aufgefundenen Nitrilen das Valeronitril und wahrscheinlich auch das Butyronitril isolieren.

Die weitere Bestätigung nun, dass sie bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylketon Blausäure, das Nitril der Ameisensäure, erhielten, veranlasste sie auch das Verhalten höherer Ketone bei der Oxydation mit Salpeter zu studieren.

Sie wählten hierzu das aus dem Rautenöl leicht zu erhaltende Methylnonylketon, aus dem sie das Pelargonitril erhielten.

Auf Grund vorstehender Thatsachen erbrachten Hell und Kitrosky den Nachweis, dass nur leicht oxydable Substanzen wie Aldehyde, Ketone ungesättigte Verbindungen der Fettreihe u. s. f. bei der Einwirkung von Salpetersäure zur Bildung von Nitrilen Veranlassung geben können.

---

[1]) B. XXIV. Ref. 404.
[2]) B. XXIV. 6. 980.

In Übereinstimmung mit einer Bemerkung von Hantzsch erklärten sie sich diese Reaktion dadurch, dass sie annahmen, dass zunächst wasserstoffhaltige Reduktionsprodukte der Salpetersäure gebildet werden, welche dann mit der Aldehydgruppe zu einer Cyangruppe sich condensieren.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Carl Hell, war ich nun seitdem bemüht, weiteres Material über diesen Gegenstand zu erhalten, indem ich die Reaktion auch noch auf andere Aldehyde und Ketone, besonders auch auf solche, welche der aromatischen Reihe angehören, ausdehnte, oder auch die verschiedenartigste Abänderung der Versuchsbedingung herbeiführte.

Die Hoffnung, auf diese Weise womöglich die Zwischenprodukte dieser Condensation zu isolieren und dadurch Klarheit in den ganzen Vorgang zu gewinnen, hat sich jedoch nur zum geringsten Teile erfüllt.

Dagegen war es mir möglich, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton selbst, die ich, abweichend von dem schon von Hell und Kitrosky[1]) ausgeführten Versuch, unter anderen Temperaturverhältnissen und anderer Konzentration der einwirkenden Salpetersäure vornahm, Verbindungen zu erhalten, die mit Ammoniak zu eigentümlichen, wie ich glaube, bisher noch unbekannten Körpern zusammentreten.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton, wie sie schon Sandmeyer[2]) ausführte, oder auch die von salpetriger und von Salpeter-Säure nacheinander auf Aceton, gab zur Bildung von Produkten Veranlassung, die mit Ammoniak behandelt, dieselben Verbindungen bildeten, wie sie auch die Einwirkung von Salpetersäure allein auf Aceton hervorbrachte. —

Verschiedene mit dem Rautenöl angestellte Versuche, die dazu dienten, zu erforschen, unter welchen Konzentrationsverhältnissen der Salpetersäure die Ausbeute an Nitril am günstigsten sei, liessen mich zu dem Schlusse gelangen, dass

---

[1]) B. XXIV. 6. 984.

[2]) B. XX. 639.

eine Säure von 1,12—1,3 spez. Gewicht die besten Resultate lieferte. Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhöht zwar die Ausbeute um ein geringes, jedoch hat dann beim Neutralisieren des Einwirkungsproduktes mit Soda die grössere Menge freier Säure einen Übelstand, der dann beim Überdestillieren des Nitriles mit Wasserdämpfen ein sehr lästiges Auf- und Überschäumen zur Folge hat.

Im weiteren seien die Einzelheiten der angestellten Versuchsverfahren gegeben.

Einwirkung der Salpetersäure auf Methylhexylketon.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix} > CO$$

Das zu diesem Versuch verwendete Methylhexylketon wurde nach der gewöhnlichen Bildungsweise der Ketone durch Oxydation von sekundärem Caprylalkohol $C_8H_{18}O$ (aus Ricinusöl) mittelst der berechneten Menge sauren chromsauren Natrons und Schwefelsäure dargestellt. Nach eintägigem Kochen mit dem Oxydationsgemisch am Rückflusskühler wurde das oben schwimmende ölige Produkt mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des letzteren wurde fraktioniert und das zwischen 170°—173° Übergehende, bei welcher Temperatur der Siedepunkt des Methylhexylketons liegt, zum Versuche verwandt.

10 g Keton und 30 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 wurden in einen geräumigen Rundkolben gebracht, der mit aufrecht stehendem Kühler versehen war. Die Einwirkung der Salpetersäure, durch Erwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet, verlief stürmisch unter starker Entwicklung von roten Dämpfen. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber war, wurde noch einige Stunden erhitzt, dann erkalten gelassen und der gesamte Kolbeninhalt mit Soda neutralisiert und die nicht sauren Produkte im Wasserdampfstrom abdestilliert. Man erhält so ein auf dem Wasser schwimmendes Öl von charakteristischem Nitrilgeruch, welches starke Stickstoffreaktion zeigte. Nach dem Ausschütteln mit Äther Trocknen des Öles mit Chlorkalium, Abdestillieren des Äthers

und hierauf folgendem Fraktionieren, erhält man einige Tropfen, welche zwischen 175°—178° übergehen und somit den Siedepunkt eines Gemenges von Capro- und Önanthonitril besitzen.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali findet reichlich Ammoniakentwicklung statt. Das Verseifungsprodukt ging leider durch einen Zufall verloren, so dass die Molekulargewichtsbestimmung durch Überführen in das Silbersalz nicht zur Ausführung gebracht werden konnte.

Einwirkung der Salpetersäure auf Acetophenon.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CO$$

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Acetophenon geschah genau in derselben Weise wie die auf Methylhexylketon. Die Reaktion, ebenfalls durch Erhitzen eingeleitet, verlief weniger heftig und mehr allmählich. Neben Nitroprodukten des Acetophenons, die nicht näher untersucht wurden, und neben reichlichen Mengen von Benzoesäure, erhielt ich bei der Destillation des mit Soda neutralisierten Einwirkungsproduktes im Wasserdampfstrom ein Öl, das ebenfalls deutliche Stickstoffreaktion zeigte und durch die beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung erfolgte Überführbarkeit in die charakteristische Benzoesäure vom Schmelzpunkz 120° sich als Benzoenitril erwies.

Aus 20 g Acetophenon und 60 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 wurden hierbei 0,3 g an rohem Nitril erhalten, was ungefähr $1^1/_2{}^0/_0$ entspricht.

Einwirkung der Salpetersäure auf Benzaldehyd C_6H_5CHO und auf Furfurol $C_4H_3O.\ CHO$.

Die Einwirkung wurde in der gleichen Weise vorgegenommen wie bei den beiden vorher erwähnten Ketonen. Das nach dem Neutralisieren des Einwirkungsgemisches mit Sodalösung im Wasserdampfstrom übergehende ölige Produkt,

zeigte keine Stickstoffreaktion und bestand wesentlich aus unverändertem Benzaldehyd.

Der Benzaldehyd lässt sich somit im Gegensatz zu den Ketonen und Aldehyden der aliphatischen Reihe durch Salpetersäure in kein Nitril überführen, was bei der Beständigkeit des Phenylrestes nicht überrascht.

Zu denselben negativen Resultaten gelangte ich auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf das mit zu den Übergangsgliedern zwischen aliphatischer und aromatischer Reihe zählende Furfurol.

Einwirkung der Salpetersäure auf Dimethylketon.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO$$

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton haben in der Zwischenzeit, nachdem ich ähnliche Versuche schon in Angriff genommen, Behrend und Schmitz[1]) ausführliche Beobachtungen mitgeteilt.

Die genannten Forscher erhielten bei dem Überschichten von Aceton mit konzentrierter Salpetersäure ein öliges in Wasser untersinkendes Produkt, das voraussichtlich schon von Kane[2]) erhalten und für ein Gemenge von salpetrigsaurem Pteleyloxyd und Mesitaldehyd erklärt, später wieder von Fittig[3]) beobachtet und analysiert, sonst aber nicht weiter berücksichtigt wurde, und das Behrend und Schmitz zu einem beträchtlichen Teil als aus dem „Salpetrigsäureester eines Oxiisonitrosoacetons“:

$$CH_3.CO.C\begin{matrix} NOH \\ ONO \end{matrix}$$

oder als aus einem „Nitroisonitrosoaceton“:

$$CH_3.CO.C\begin{matrix} NOH \\ NO_2 \end{matrix}$$

bestehend ansehen.

---

[1]) B. XXVI. 626. Ann. Chem. 277, 310.

[2]) Pogg. Ann. (1) 24; 473. Berzelius, Jahresber. 19; 589.

[3]) Ann. Chem. 110; 43.

Diese Auffassung gründen sie, da eine Analyse wegen der grossen Zersetzlichkeit nicht ausgeführt wurde auf folgende Thatsachen:

Beim Umsetzen des Öles mit Salzsäure erhielten sie „Chlorisonitrosoaceton“:

$$CH_3.CO.C\begin{matrix}NOH\\Cl\end{matrix}$$

in dem also einfach entweder die einwertige Nitrosoxylgruppe, oder im andern Falle die einwertige Nitrogruppe durch Chlor ersetzt wäre.

Im weiteren wurde durch Erwärmen von Chlorisonitrosoaceton mit salzsaurem Hydroxylamin ein Chlormethylglyoxim:

$$CH_3.C{:}NOH.C<\begin{matrix}ONO\\Cl\end{matrix}$$

erhalten.

Auch durch Umsetzen des Öles direkt mit salzsaurem Hydroxylamin bekamen sie einen Körper, dem sie als einem Nitrosoxylmethylglyoxim die Konstitution:

$$\begin{matrix}CH_3.C\text{——}C(ONO)\\\ddot{N}OH\ \ \ddot{N}OH\end{matrix}$$

beilegen zu können glauben.

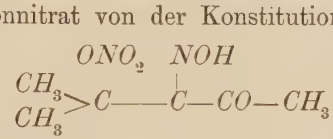
Bei der Darstellung dieses Glyoxims wurde auch einmal daneben Chlormethylglyoxim gefunden, dessen Bildung sie sich einerseits durch Einwirkung der beim Prozesse freiwerdenden Salzsäure auf Nitrosomethylglyoxim oder andrerseits dadurch zu erklären suchen, dass durch die frei werdende Salzsäure aus dem ursprünglichen Öle Chlorisonitrosoaceton entsteht, welches dann weiterhin durch salzsaures Hydroxylamin in Chlormethylglyoxim verwandelt wurde.

Analog der Darstellung des Nitrosomethylglyoxims wurde durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Öl ein Hydrazoxim von der Konstitution:

$$\begin{matrix}CH_3.C\text{—}C.ONO\\C_5H_6HN.\ddot{N}\ \ \ddot{N}OH\end{matrix}$$

erhalten. —

Ein Öl von ähnlichen Eigenschaften erhielt auch Sandmeyer[1]) durch Einleiten von salpetriger Säure in gekühltes Aceton. Durch Zersetzen dieses öligen Produktes mit Salzsäure und Wasser bekam er interessante Spaltungsprodukte, die ihm das Öl als zu einem beträchtlichen Teile aus einem Isonitrosodiacetonnitrat von der Konstitution:



bestehend erscheinen lassen.

Ebenso wie Sandmeyer annimmt, dass das Einwirkungsprodukt neben diesem Isonitrosodiacetonnitrat noch andere Produkte enthalte, glauben auch Behrend und Schmitz, und wie dies auch schon von Kane geschah, zu der Annahme berechtigt, dass in dem Öl neben diesem oben erwähnten Nitril des Isonitrosoacetons bezüglich neben dem Nitroisonitrosoaceton noch andere Bestandteile vorhanden seien, dass man es also mit einem Gemenge verschiedener Körper zu thun habe.

Die von mir mit dem Aceton angestellten Versuche werden nun zeigen, dass das in Wirklichkeit der Fall ist, und dass in dem Öl ein Produkt sich vorfindet, in welchem nicht bloss die eine Methylgruppe des Acetons, sondern auch noch die zweite durch die Salpetersäure in Mitleidenschaft gezogen worden ist.

Während Hell und Kitrosky die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure auf Aceton unter Erwärmen vornahmen, änderte ich meine Versuche dahin ab, dass ich sehr starke rauchende Salpetersäure unter Abkühlen auf das Dimethylketon einwirken liess.

Das Verfahren, das ich hierbei einschlug wich somit auch von dem von Behrend und Schmitz angegebenen wesentlich ab.

Einige Vorversuche, die ich zunächst anstellte, um zu erforschen, welche Mengenverhältnisse zwischen Aceton und

[1]) B. XX. 639.

rauchender Salpetersäure die günstigsten Resultate in Bezug auf die Ausbeute an dem entstandenen öligen Produkt gaben, zeigten mir, dass je 10 g Aceton mit je 10 g Säure das vorteilhafteste Ergebnis lieferten.

Es gaben nämlich:

I. 10 g und 10 g HNO_3 ca. $7^1/_2$ ccm Öl
II. 15 g „ 20 g „ „ 10 „ „
III. 20 g „ 10 g „ „ 4 „ „

Bemerkt sei noch, dass diese Versuche unter ganz gleichen Bedingungen vorgenommen wurden, so dass also z. B. das Waschen des Öles mit gleichen Quantitäten Wassers ausgeführt wurde. Ebenso sei noch darauf hingewiesen, dass es sich als unzweckmässig zeigte, wegen der Heftigkeit der Reaktion mehr als je 10 g Aceton auf einmal zu verwenden.

Im Folgenden seien nun die Einzelheiten meines Verfahrens mitgeteilt:

10 g reiner rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 wurden in einen geräumigen Rundkolben, der mit aufrecht stehendem Kühler versehen war, eingebracht. Hierauf wurde von oben herein durch den Kühler in zwei Partien 10 g reines, aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton eingegossen. Sofort, wenn die ersten Tropfen mit der Säure in Berührung kamen, entstand unter starkem knisterndem Geräusch eine äusserst heftige Reaktion, die durch sofortiges Kühlen des Kolbens mit Eiswasser gemässigt wurde; gleichzeitig wurde die zweite Portion Aceton zugelassen. Die Reaktion, die unter Ausstossen von roten Dämpfen stattfand, war so heftig, dass in der Regel das Aceton aus dem Kühler herausgeschleudert wurde, weshalb ich oben am Kühler eine Vorrichtung anbringen musste, welche den Verlust von Aceton verhinderte, gleichzeitig aber auch das Einführen von Aceton gestattete. Nachdem die Reaktion vorüber war und das entstandene Einwirkungsprodukt sich vollständig abgekühlt hatte, wurde es in Eiswasser gegossen, wo es sich als ein mehr oder weniger hellgelb gefärbtes Öl am Boden des Gefässes abschied. Durch Waschen mit möglichst wenig Wasser, in dem das Öl ziemlich leicht löslich ist, wurde es von dem

noch anhaftenden Aceton und Salpetersäure befreit. Aus 10 g Aceton und 10 g Säure wurde, wie schon oben gezeigt eine Ausbeute von ca. $7^1/_2$ ccm Öl erhalten.

Die mit dem Öl von mir angestellten Versuche stimmen mit den von Behrend und Schmitz gemachten Beobachtungen überein. Da ich aber diese Experimente ganz unabhängig von den genannten Forschern ausführte, so möchte ich doch nicht versäumen dieselben an dieser Stelle anzuführen.

Beim Zersetzen des Öles mit Wasser von Zimmertemperatur findet eine lebhafte Gasentwicklung statt. Neben reichlichen Mengen von Kohlensäure wurde noch wenig Stickoxyd, auch einmal ein den glimmenden Spahn entflammendes Gas, also wahrscheinlich Stickoxydul, beobachtet. Die hellgelb gefärbte wässrige Lösung, gab nach dem Einengen mit Phenylhydrazin einen Niederschlag, der sich aus Alkohol gut umkrystallisieren lässt und dann den von Sandmeyer angegebenen Schmelzpunkt des Phenylhydrazinderivates der Brenztraubensäure zeigt. —

In Natronlauge löst sich das Öl unter starkem Erwärmen unter Rotfärbung auf. Aus dieser Lösung krystallisierten nach einiger Zeit grosse Krystalle, die sich als Natriumacetat erwiesen.

Mit alkoholischem Kali findet unter lebhafter Zersetzung des Öles ein Aufkochen des Gemenges statt. Am Boden des Gefässes scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich wie beim vorigen Versuch einfach als Kaliumacetat erweist. Gleichzeitig bemerkt man Essigäthergeruch.

Die auch schon von Behrend und Schmitz angegebene stark ätzende Wirkung auf die Haut äussert sich nicht bloss bei der direkten Berührung mit dem Öl, sondern ich trug jedesmal, auch wenn ich noch so sorgfältig bei der Darstellung des Öles operierte und die Einwirkung im Freien vornahm, eine heftige Entzündung der Augen, Wangen und Hände davon.

Trotz der leichten Zersetzlichkeit des Öles wurde dennoch eine Analyse mit demselben ausgeführt, wenn auch den erhaltenen Resultaten kein besonderes Gewicht beigelegt

werden soll. Immerhin bieten dieselben einige Anhaltspunkte, um über die schon von Sandmeyer und von Behrend und Schmitz angeregte Frage bezüglich der Einheit des Produktes Aufschluss zu erhalten.

Zum Vergleich sei auch eine schon von Fittig ausgeführte Analyse, die allerdings nur den Kohlen- und Wasserstoffgehalt angiebt, hier beigefügt.

Meine Analysen gaben:

I. 0,3489 g Substanz = 0,2450 g CO_2 und 0,0758 g H_2O
II. 0,3686 g „ = 0,2504 g „ „ 0,0866 g „
III. 0,3836 g „ = 0,256 g „ „ 0,0767 g „
Ia. 0,1514 g „ = 25 ccm N bei 21° und 744 mm Bstd.
IIa. 0,1452 g „ = 22,5 „ „ „ 15° „ 747,5 „ „

hierfür in Procenten:

	I.	II.	III.
C =	38,01	40,12	40,71
H =	3,48	3,82	3,31
N =	18,86	18,00	—

Analyse nach Fittig:

Procente: C = 38,3
H = 2,8

Analyse I wurde mit einer Portion Öl ausgeführt, die nur kurze Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure gestanden hatte, während die zu Analyse II und III verwendete nahezu ein halbes Jahr aufbewahrt worden war.

Unter der von Behrend und Schmitz gemachten Voraussetzung, dass das Öl in der Hauptsache aus einem „Oxyisonitrosoaceton“ oder einem „Nitroisonitrosoaceton“ also einem Produkt von der empirischen Formel $C_3H_4N_2O_4$ bestehe, geben die Analysen einen zu niederen Stickstoff- und einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt an.

Nimmt man dagegen an, dass neben der von Behrend und Schmitz in dem Öl vorausgesetzten Verbindung $C_3H_4N_2O_4$ auch noch eine Verbindung von der Zusammensetzung $CHO.CO.CH:NOH$, wie es das im späteren angeführte Verhalten gegen Ammoniak wahrscheinlich macht, vorhanden ist, so ergiebt sich mit den Resultaten der Analyse eine

etwas bessere Übereinstimmung, wie es unmittelbar aus den zum Vergleich berechneten Procentzahlen hervorgeht:

$C_3H_4N_2O_4$ fordert für:

$C = 27{,}27$; $H = 3{,}03$; $N = 21{,}21$.

$CHO.CO.CH:NOH = C_2H_3O_3N$ verlangt:

$C = 35{,}64$; $H = 2{,}97$; $N = 13{,}86$.

Diese Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton hatte ich schon im Wintersemester 1892 begonnen und somit das ölige Produkt, lange vor Behrend und Schmitz in den Händen gehabt, dasselbe, wie oben gezeigt auch analysiert und war eben damit beschäftigt, dasselbe der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu unterwerfen, von denen das mit Ammoniak krystallisierte, genauer zu untersuchen. Von der Anwendung der beiden zuletzt genannten Reagentien stand ich jedoch ab, nachdem die vorläufige Mitteilung von Behrend und Schmitz, welche sich hauptsächlich mit der Untersuchung des Öles in dieser Richtung befasste, erfolgt war, und beschränkte mich in der Hauptsache, da durch Einwirkung von Anilin auf das Öl kein günstiges Resultat erzielt wurde, nur auf die von Ammoniak.

Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Öl.

Giesst man das gut ausgewaschene Öl in überschüssiges Ammoniak, so löst es sich unter starker Erwärmung, die sich bis zum lebhaften Aufkochen steigern kann und daher eine Kühlung durch kaltes Wasser nötig macht, zu einer zunächst klaren, intensiv dunkelrotbraun aussehenden Flüssigkeit auf, die bald trübe wird, und aus der sich dann beim ruhigen Stehen schön perlmutterartig glänzende Blättchen oder feine Nädelchen abscheiden. Dieselben wurden abgesaugt und mit viel heissem Wasser, worin sie fast ganz unlöslich sind gewaschen Die ammonikalische Mutterlauge giebt beim Eindampfen unter teilweiser Zersetzung, die eine Gasentwicklung von Kohlensäure und wahrscheinlich auch Stickstoff zur Folge hat, noch weitere Mengen des Ammoniakderivates. Diese Abscheidungsprodukte werden jedoch, indem die Mutterlauge

allmählich sauer wird und Blausäure und Essigsäuregeruch zeigt immer dunkler und schmieriger, zuletzt humusartig und enthalten dann nur noch wenig von dem krystallisierten Ammoniakprodukt. Die Menge dieses Ammoniakderivates ist eine relativ sehr geringe. Aus 1 kg Aceton, das in angegebener Weise in Portionen zu je 10 g mit Salpetersäure behandelt wurde, erhielt ich nur ca. 60 g der rohen Ammonverbindung. Es scheint hierbei nichts auszumachen, ob das Öl gleich nach seiner Darstellung mit Ammoniak zusammengebracht wird, oder ob man das Öl vorher längere Zeit stehen lässt, wobei es sich zu einem dunkelroten, zähen, syrupförmigen Liquidum verändert, aus dem an der Oberfläche Krystalle von Oxalsäure herausblühen. Ein Öl, das etwa ein volles Jahr lang aufbewahrt wurde, gab beim Zusammenbringen mit Ammoniak die gleiche Verbindung, und wie es schien auch in gleicher Menge.

Die Reinigung und Isolierung dieses Ammoniakderivates von anderer dabei entstandener, braungefärbter humusähnlicher Substanz bot grosse Schwierigkeiten dar. Nach dem Waschen mit heissem Wasser und hierauffolgendem Trocknen stellt die Ammoniumverbindung dünne Schüppchen von graugelber bronceartiger Farbe und eigentümlichem Glanz dar, ist in Wasser, Äther, Petroläther so gut wie unlöslich; löslich dagegen in heissem Eisessig, Alkohol, in Aceton und in konzentrierter Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung, sowie auch aus Eisessig, fällt sie beim Verdünnen mit Wasser als vollständiges Pulver wieder aus und zwar ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Es deutet dieses Verhalten auf einen, wenn auch nur schwach basischen Charakter hin.

Durch abwechselnd fraktioniertes Umkrystallisieren aus heissem Eisessig und viel Alkohol wurde aus der letzten Fraktion der Körper in schönen grossen rotbraun aussehenden Nadeln erhalten, die aber ihre Färbung, wie es sich später zeigte, noch hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen verdankten.

Eine Reinigung der Verbindung war erst unter Zuhülfenahme von Tierkohle möglich. Man löst zu dem Zwecke die

rohe Ammonverbindung in sehr viel heissem Alkohol auf und digeriert sie mehrere Stunden lang mit Tierkohle im siedenden Wasserbade, filtriert durch ein Heisswasserfilter, und erhält dann beim Erkalten des Filtrates schöne hellgelbe glänzende Blättchen, welche auch bei einer Wiederholung dieses Verfahrens ihre Farbe nicht mehr änderten. Aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisieren nach dem Abdestillieren des Alkohols weitere Mengen des Körpers.

Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei ca. 232°. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,2300 g Substanz = 0,3730 g CO_2 und 0,0690 g H_2O
II. 0,289 g „ = 0,4695 g „ „ 0,0851 g „
III. 0,3150 g „ = 0,5160 g „ „ 0,0956 g „
Ia. 0,1591 g „ = 55 ccm N bei $21^1/_4{}^0$ u. 740,5 mm Btstd.
IIa. 0,1794 g „ = 61,2 „ „ „ 24° „ 738 „ „

Hierfür in Procenten:

	I.	II.	III.
C =	44,22	44,30	44,67
H =	3,33	3,27	3,37
N =	38,46	38,24	—

Diese Ergebnisse stimmen nun am besten mit einer Formel $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ oder der einfacheren $C_{12}H_{11}N_{19}O_3$ überein, welche in Procenten verlangen:

$$C = 43{,}77;\ H = 3{,}34;\ N = 38{,}30.$$

Als die Verbindung zum Zwecke weiterer Reinigung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, durch Wasser ausgefällt, und der Niederschlag einige Male aus Eisessig, schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert wurde, erhielt ich die Verbindung in äusserlich ganz gleichaussehenden Krystallen, nur war bei der Analyse eine kleine Differenz in Bezug auf den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt bemerkbar. Die hier erhaltenen Analysen, welche:

I. 0,2379 g Substanz = 0,3898 g CO_2 und 0,0655 g H_2O
II. 0,3144 g „ = 0,5152 g „ „ 0,0829 g „
Ia. 0,1394 g „ = 45,8 ccm N bei 13° u. 752 mm Btstd.
IIa. 0,1448 g „ = 47,9 „ „ „ 12,7° „ 752 „ „

hierfür in Procenten:

	I.	II.
C =	44,68	44,69
H =	3,0	2,93
N =	39,17	39,20

ergaben, stimmten etwas besser mit der Formel $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$, die sich nur durch einen Mindergehalt von einem Molekel Wasser von ersterer unterscheidet, überein.

Eine Formel $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ fordert:

$C = 45{,}00\,\%$; $H = 3{,}12\,\%$; $N = 39{,}38\,\%$.

Kocht man dieses Ammoniakprodukt längere Zeit mit Natronlauge, so nimmt die Flüssigkeit eine schwach grünliche Färbung an, ohne dass jedoch eine Lösung der Verbindung oder Ammoniakentwicklung zu bemerken wäre. Des weiteren wurde der Körper im zugeschmolzenen Rohr mit concentrierter Salzsäure behandelt. Bei einer Temperatur von 100° und 130° war keine Einwirkung bemerkbar; beim Erhitzen auf über 150° hingegen trat Zersetzung ein. Es schied sich ein kohliger Rückstand aus, und die hiervon abfiltrierte Lösung wurde abgedampft und zu wiederholten Malen mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Es zeigten sich dann deutlich federartige Krystalle, die sich als Salmiak erwiesen.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt das Ammoniakprodukt Entwicklung von Ammoniak und sublimierte dabei unter teilweiser Zersetzung an die Gefässwand.

Um nun weiteren Aufschluss über dieses, durch einen, wie es scheint, ziemlich komplizierten Kondensationsvorgang entstandene Ammoniakprodukt zu erhalten, wurde noch eine Reihe weiterer Derivate darzustellen versucht.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das Ammoniakprodukt.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die Ammoniumverbindung ergab ein schön und gut krystallisierendes Acetylderivat. Zur Darstellung desselben wurde das Ammoniakprodukt mit überschüssigem reinen Acetylchlorid im zuge-

schmolzenen Rohre 5—6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte dasselbe starken Druck und Entweichen von Salzsäuregas. Die ursprüngliche Verbindung war verschwunden und an ihre Stelle eine schöne kirschrote Lösung getreten. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids hinterblieb eine dunkel bis violettrote krystallinische Masse. Dieselbe wurde mit Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, aufgenommen und daraus mehrmals umkrystallisiert. Die anfangs eigentümliche Färbung blieb in den Mutterlaugen; schliesslich erhielt ich so das Acetylderivat in schönen, grossen, gelblichweissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 164°—165° liegt. Die hiermit ausgeführten Analysen ergaben:

I. 0,2963 g Substanz = 0,4935 g CO_2 und 0,0996 g H_2O
II. 0,2865 g „ = 0,4758 g „ „ 0,0967 g „
Ia. 0,1273 g „ = 37 ccm N bei 10° u. 741 mm Btstd.
IIa. 0,1701 g „ = 48,2 „ „ „ 10° „ 743,5 „ „

Hierfür in Procenten:

	I.	II.
C =	45,43	45,31
H =	3,73	3,74
N =	34,30	34,14

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_{18}O_8$:

$C = 45{,}28\,\%$; $H = 3{,}50\,\%$; $N = 33{,}96\,\%$.

Somit sind in die ursprüngliche Verbindung $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ zwei Acetylgruppen eingetreten, denn:

$$C_{24}H_{22}N_{18}O_6 + 2CH_3.COCl = C_{28}H_{26}N_{18}O_8 + 2HCl.$$

Aus dieser Acetylverbindung wieder rückwärts durch Verseifen mit alkoholischem Ammoniak die ursprüngliche Verbindung zu erhalten, gelang nicht. Man erhält so im zugeschmolzenen Rohr eine dunkelschwarze Lösung, die nach dem Abdestillieren des Alkohols einen schwarzen glasigen Rückstand hinterliess.

Beim Kochen mit Natronlauge zeigt die Acetylverbindung erst eine grüne, dann dunkelblaue und schliesslich schmutzigbraune Färbung.

Das Acetylderivat konnte auch durch blosses Kochen des Ammoniakproduktes mit Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhalten werden. Die Einwirkung ist hierbei aber eine langsamere, als wenn sie im Rohre vor sich geht.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Ammoniakprodukt.

Analog der Bildungsweise des Acetylderivates konnte auch durch Erhitzen des Ammoniakproduktes mit Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade die Benzoylverbindung dargestellt werden. Die Einwirkung fand gleichfalls innerhalb 5—6 Stunden statt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich starker Druck von Salzsäuregas; der Röhreninhalt bestand aus einer dunkelrot gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzoylchlorids und Entfernen von Benzoesäure durch Waschen mit Sodalösung wurde der Körper wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Am Ende erhielt ich so einen in kleinen gelblichweissen Nadeln krystallisierenden Körper, der einen unscharfen Schmelzpunkt von 193°—195° zeigt. Die Analysen ergaben für:

I. 0,3090 g Substanz = 0,6276 g CO_2 und 0,0991 g H_2O
II. 0,3037 g „ = 0,6166 g „ „ 0,0964 g „
III. 0,3021 g „ = 0,6222 g „ „ 0,0944 g „
Ia. 0,1530 g „ = 34,5 ccm N bei 11° u. 745,5 mm Btstd.
IIa. 0,1635 g „ = 37 „ „ „ 11° „ 738 „ „
IIIa. 0,1438 g „ = 33,2 „ „ „ 15,6° „ 738 „ „

Hierfür in Procenten:

	I.	II.	III.
C =	55,37	55,36	56,16
H =	3,56	3,53	3,11
N =	26,70	26,68	26,62

Berechnet für $C_{45}H_{31}N_{18}O_9 = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(C_6H_5 \cdot CO)_3$:
$C = 55,67\,\%$; $H = 3,60\,\%$; $N = 25,97\,\%$;
berechnet für $C_{38}H_{30}N_{18}O_8 = C_{24}H_{20}N_{18}O_6(C_6H_5 \cdot CO)_2$:
$C = 52,60\,\%$; $H = 3,47\,\%$; $N = 29,13\,\%$.

Die Resultate dieser Analysen sind insofern einigermassen überraschend, als dieselben nicht zu dem der Acetylverbindung analogen Benzoylderivat, sondern auf eine Verbindung, welche durch Eintritt von 3 Benzoylgruppen entstanden ist, stimmten. Da ich geglaubt hatte, dass das Benzoylderivat vielleicht noch freie Benzoesäure beigemengt enthielte, so unterwarf ich dasselbe einer erneuten sorgfältigen Reinigung und Behandlung mit kohlensaurem Natron. Das Resultat der Analyse III war jedoch wieder das gleiche, im Gegenteil es fand noch eine kleine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes statt.

Der Grund, dass hier bei der Benzoylierung des Ammoniakproduktes 3 Benzoylgruppen eingetreten sind, ist nicht recht einzusehen, liegt aber vielleicht darin, dass der Siedepunkt des Benzoylchlorids ein höherer ist als der des Acetylchlorids, und dass die Benzoylierung eine vollständigere ist als die Acetylierung.

Beim Kochen mit Natronlauge giebt die Benzoylverbindung ebenso wie auch das Acetylderivat erst grüne bis blaue und schliesslich schmutzige Färbungen.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Ammoniakprodukt.

Zur Darstellung einer nitrierten Verbindung wurde das gut verriebene Ammoniakprodukt in rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) eingetragen und umgeschüttelt, bis sich der Körper aufgelöst hatte, was sehr rasch geschieht, und hierauf die Lösung sofort in kaltes Wasser eingetragen, wobei die nitrierte Verbindung sich als ein milchig weisser Niederschlag ausscheidet, der beim längeren Stehen unter sich verfilzte lange Nadeln giebt. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus Alkohol und Äther, worin die Nitroverbindung im Gegensatz zur Ausgangsverbindung leicht löslich ist, lässt sie sich umkrystallisieren. In heissem Wasser ist sie ebenfalls löslich, doch tritt hierbei eine teilweise Zersetzung unter Abscheidung harziger Produkte ein. Auch bei der Nitrierung selbst finden, wenn man

die konzentrierte Salpetersäure zu lange mit dem Körper in Berührung lässt, Veränderungen statt, welche die Ausbeute an nitriertem Produkt erheblich beeinträchtigen.

Das Nitroprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange gelblichweisse Nadeln, die sich im Schmelzröhrchen unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,2958 g Substanz = 0,3986 g CO_2 und 0,0592 g H_2O
II. 0,1236 g „ = 42 ccm N bei 24° und 737 mm Bmtstd.
III. 0,1216 g „ = 41,4 „ „ „ 26° „ 739 „ „

in Procenten hierfür:

	I.	II.
C =	36,75	—
H =	2,22	—
N =	37,18	37,81

Diese Resultate stimmen am besten mit einer Formel:

$$C_{24}H_{19}N_{18}O_6(NO_2)_3 = C_{24}H_{19}N_{21}O_{12}$$

überein, welche in Procenten für:

$$C = 36{,}44;\ H = 2{,}39;\ N = 37{,}00$$

verlangt.

Somit scheinen also wie bei dem Benzoylderivat 3 Wasserstoffatome substituiert worden zu sein.

Beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man, ebenso wie bei den beiden zuletzt angeführten Derivaten eigentümliche grün bis blau gefärbte Lösungen nur noch in verstärktem Masse.

Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft die nitrierte Verbindung schwach.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Ammoniakprodukt.

Lässt man gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure auf das Ammoniakprodukt in der Wärme einwirken, indem man es wiederholt mit Säure im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade abdampft, so findet eine lebhafte Gasentwickelung, u. a. von Kohlensäure statt, und man erhält schliesslich einen in Wasser leicht löslichen Rückstand. Derselbe giebt beim

Lösen und Eindampfen der wässerigen oder alkoholischen Lösung allmählich eine dunkelviolette und schliesslich schön granatrote Farbe, die durch Alkali in ein schönes Blau sich umwandelt.

Die spezielle Untersuchung dieses Farbstoffes steht noch aus.

Einwirkung von Brom auf das Ammoniakprodukt.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf das Ammoniakprodukt ein. Lässt man hingegen Brom und zwar im Überschuss auf die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr bei 100° einwirken, so zeigt sich beim Öffnen desselben starker Druck von Bromwasserstoff. Jagt man das überschüssige Brom durch Erwärmen fort, so hinterbleibt eine bromierte Verbindung, die im unreinen Zustande schmutziggelb aussieht. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie aus der alkoholischen Lösung wieder aus und zwar als ein citronengelber Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus dendritenartig vereinigten Kryställchen bestehend erweist. Derselbe scheint noch ein Gemenge verschieden hoch bromierter Körper zu sein, die es mir nicht gelang von einander zu trennen. Es war deshalb auch eine ausgeführte Analyse nicht gut mit einer Formel in Einklang zu bringen. Es scheint jedoch, als ob 8 Wasserstoffatome substituiert wären. Die Analysen ergaben:

0,2367 g Substanz = 0,1975 g CO_2 und 0,0269 H_2O
0,1843 g „ = 41,2 ccm N bei 24° und 735,5 mm Btstd.
0,1730 g „ = 36,4 „ „ „ 23,8° „ 734,5 „ „
0,1279 g „ = 0,1551 g $AgBr$ = 0,066 g Br
0,1297 g „ = 0,1562 g „ = 0,06651 g Br

in Procenten:

$C = 22{,}75$; $H = 1{,}26$
$N = 23{,}51$; 24,99
$Br = 51{,}6$; 51,3

Eine Formel $C_{24}H_{14}Br_8N_{18}O_6$ fordert für:
$C = 22{,}3$; $H = 1{,}1$; N 19,6; $Br = 49{,}6$.

Das Bromprodukt zersetzt sich beim Erwärmen unter Gasentwickelung. Beim anhaltenden Kochen mit Ammoniak spaltet es kein Brom ab, denn es war in der mit Salpetersäure versetzten Lösung mit Silbernitrat kein Niederschlag von Bromsilber zu bemerken.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Ammoniakprodukt.

Da die vorstehende Untersuchung der Derivate dieses Ammoniakproduktes noch keinen Aufschluss über die Konstitution desselben zuliess, so wurde ein solcher bei der Oxydation mit Chamäleonlösung erwartet. Wenn auch nun hierbei diese Hoffnung sich nicht ganz erfüllte, so glaube ich doch, dass das resultierende Oxydationsprodukt, eine Säure von der einfachsten Formel $C_3H_3N_3O_3$ nicht ohne Interesse sein wird, da es nach den vergleichenden Versuchen ein neues Isomeres oder Polymeres der schon in so grosser Zahl existierenden Isomeren der Cyanursäure oder Fulminursäure ist.

Zur Darstellung dieser Säure wurde $^1/_2$ g der gereinigten Ammoniumverbindung ca. 3—4 Stunden mit $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung (f. 0,932) in neutraler Lösung oxydiert. In der Kälte war keine Einwirkung bemerkbar; wohl aber war eine solche bei Siedetemperatur zu konstatieren. Das oben schwimmende Ammoniakprodukt verschwand allmählich; als nichts mehr davon zu bemerken war, waren ca. 640 ccm Permanganatlösung verbraucht. Vom ausgeschiedenen Braunstein wurde alsdann abfiltriert, mit heissem Wasser nachgewaschen und das hellgelb gefärbte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich zwar anfangs unter Entwickelung von Kohlensäure eine schwache Trübung, aber auch nach längerem Stehen keine Ausscheidung bemerkbar machte. Die angesäuerte Lösung wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine gelblichbraune derbe krystallinische Masse. Dieselbe wurde feingepulvert im Kolben über Nacht mit wenig Äther stehen gelassen. Am anderen Morgen war ein Teil

in der gelben ätherischen Lösung, während der andere, jetzt fast weiss aussehend, zurückgeblieben war. Es wurde abfiltriert und sowohl der aus dem Filtrat nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand, als auch der in Äther weniger lösliche für sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren mit Wasser behandelt. Am Ende erhielt ich so in dem einen Falle schöne hellgelbe warzenförmig gruppierte Krystalle, im anderen Falle etwas dunkler aussehende, aber von gleicher krystallinischer Struktur. Die Darstellung von Baryumsalzen dieser beiden Fraktionen und Analysieren (s. S. 28) derselben ergab, wie noch im späteren gezeigt werden wird, übereinstimmende Resultate, was zu dem Schlusse Veranlassung gab, dass ich es hier in beiden Fällen mit demselben Produkte, also es mit einem einheitlichen Körper zu thun hatte.

Aus diesem Grunde stellte ich nun in Zukunft diese Säure auf folgendem weniger umständlichen Wege dar:

Nach dem Oxydieren der Ammoniakverbindung mit Permanganatlösung und darauffolgendem Abfiltrieren vom Braunstein wurde das Filtrat stark eingeengt und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; nach $^1/_2$—1 tagelangem Stehen schieden sich dann am Boden des Gefässes schöne grosse gelblichbraune Krystalle ab. Dieselben waren blumenkohlartig untereinander vereinigt. Wie es sich im späteren zeigte, rührt diese Anordnung noch von Verunreinigungen her. — Was die Ausbeute dieser Säure anlangt, so gaben bei der Oxydation 5 g des angewandten Ammoniakproduktes ca. 3,5 g der rohen Säure, was ungefähr 70% entspricht. Die rohe Säure wurde durch wiederholtes Überführen derselben in das Baryum- bez. Zinksalz und Ausscheiden mit Schwefelsäure hieraus gereinigt. Schliesslich erhielt ich so die Säure nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in derben weissen federartig vereinigten Krystallen, die einen Zersetzungspunkt von 215° zeigen.

Die Analysen ergaben für:

I. 0,3354 g Substanz = 0,343 g CO_2 und 0,0854 g H_2O
II. 0,2888 g „ = 0,2837 g „ „ 0,0706 g „

Ia. 0,1530 g Substanz = 42,7 ccm N bei 9° und 740 mm Btstd.
IIa. 0,1490 g „ = 41,5 „ „ „10° „ 739 „ „
in Procenten:

	I.	II.
C =	27,89	27,76
H =	2,74	2,76
N =	32,93	32,81

Berechnet für $C_3H_3N_3O_3$:

$C = 27{,}90$; $H = 2{,}33$; $N = 32{,}56\,\%$.

Wie diese Analysen zeigen, passen die Resultate auf eine Säure von der empirischen Formel *CHNO*. Die Darstellung von Salzen deutet jedoch wie im folgenden zu sehen ist, auf die einfachste Formel $C_3H_3N_3O_3$ hin.

Die erhaltene Säure ist eine ziemlich starke und beständige Säure; sie krystallisiert aus heissem Wasser, verwittert nicht an der Luft und giebt weder im Exsikkator über Schwefelsäure noch beim Trocknen auf 100°—115° Wasser ab. In Alkohol und auch Chloroform ist sie löslich, in Petroläther fast nicht.

Eine für Wasser ausgeführte Löslichkeitsbestimmung, welche ergab, dass: 10 ccm von bei 19° gesättigter Lösung nach dem Trocknen bei 100°

I. 0,0495 g und II. 0,0475 g

Substanz hinterliessen, zeigt somit, dass im Mittel in 1 l bei 19° gesättigter Lösung 4,85 g Säure gelöst sind, was ca. $^1/_2\,\%$ entspricht.

Aus kohlensaurem Salze treibt die Säure unter lebhaftem Aufbrausen die Kohlensäure aus.

Mit Alkalien und Metalloxyden giebt sie eine ganze Reihe wohl charakterisierter Salze, auf deren Darstellung ich im folgenden kommen werde. Hierbei wurde immer so verfahren, dass die Säure selbst wieder zurückgewonnen werden konnte.

Salze der Säure.

Die Alkalisalze sind zum Unterschied von den übrigen Salzen in Wasser sehr leicht löslich und sind wasserfrei.

1. Ammoniumsalz.

Durch Versetzen einer konzentrierten wässrigen Säurelösung mit Ammoniak erhält man beim Eindampfen, insbesondere aber beim langsamen Verdunsten im Vakuumexsikkator das Ammoniumsalz in schönen grossen wasserhellen Prismen.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

I. 1,1266 g Substanz gaben 0,128 g NH_3.

Vorgelegt 14,188 ccm Normal-Salzsäure
zum Zurücktitrieren 6,68 „ „ -Natronlauge
7,508 ccm Normal-Salzsäure
entsprechen aber 0,128 g NH_3
= 11,4 %
berechnet für $C_3H_2N_3O_3(NH_4) = 11{,}64\,\%$.

II. 0,5053 g Substanz gaben 0,05916 g $NH_3 = 11{,}71\,\%$.

Das Ammoniumsalz verliert weder über Schwefelsäure noch beim Trocknen auf 105° Wasser.

2. Kaliumsalz.

Wird eine konzentrierte Lösung des Ammoniumsalzes mit alkoholischem Kali versetzt, so scheidet sich sofort ein gelblichweisser Niederschlag ab. Man saugt denselben ab, wäscht ihn mit wenig Alkohol nach und löst ihn in wenig Wasser auf. Fügt man jetzt zu dieser Lösung gewöhnlichen Alkohol, so scheiden sich daraus beim längeren Stehen schöne grosse wasserhelle Krystalle aus, die radial angeordnet sind und unter dem Mikroskop als angefressene spiessige Nadeln erscheinen. Weder über Schwefelsäure, noch bei 105° verloren dieselben Wasser.

Die Analyse ergab:

0,6858 g Substanz = 0,3460 g K_2SO_4 = 0,1558 g K = 22,4 %

$C_3H_2N_3O_3K$ verlangt 22,7 % K.

3. Natriumsalz.

Das Natriumsalz wurde aus dem bei der titrimetrischen Ammoniakbestimmung des Ammoniaksalzes hinterbliebenen alkalischen Rückstand gewonnen. Analog der Darstellungsweise des Kaliumsalzes kann es auch durch Versetzen einer konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes mit Alkohol und

Natronlauge in schönen weissen glänzenden Blättchen erhalten werden.

Die Analyse zeigte, dass:

0,2158 g Substanz = 0,103 g Na_2SO_4 = 0,03337 g Na = 15,46 % gaben.

Die Theorie verlangt aber für

$C_3H_2N_3O_3Na$ = 1544 % Na.

Das Natriumsalz ist ebenfalls wasserfrei.

4. Baryumsalz.

Dasselbe wurde am zweckmässigsten so gewonnen, dass frisch gefällter kohlensaurer Baryt mit der Säure in der Wärme digeriert wurde; es fand hierbei ein lebhaftes Aufschäumen statt. Nachdem noch einige Zeit mitüberschüssigem kohlensauren Baryt behandelt worden war, wurde vom Baryt abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten schieden sich weisse perlmutterglänzende Blättchen aus, die stark auf polarisiertes Licht wirken. Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,9288 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 110° = 0,0788 g Wasser, was einem Verlust von 8,48 % entspricht.

II. 2,051 g Substanz verloren beim Trocknen auf 105° = 0,175 g Wasser = 8,56 % Verlust.

Diese Resultate stimmen auf zwei Molekel Krystallwasser, welche 8,39 % erfordern würden.

Analysen:

I. 0,4982 g Substanz gaben 0,2926 g $BaSO_4$ = 0,2075 g Ba = 34,83 %

II. 0.6515 g Salz = 0,3528 g $BaSO_4$ = 0,2075 g Ba = 34.83 %.

Die Theorie erfordert für:

$(C_3H_2N_3O_3)_2Ba$ = 34,89 % Ba.

Zum Vergleich seien hier noch 2 Analysen des Baryumsalzes angeführt, das ich aus den beiden Fraktionen der Säure nach der ersten Darstellungsweise erhielt (s. S. 25).

I. (Fraktion 1)

1,1062 g Salz = 0,6528 g $BaSO_4$ = 0,3859 g Ba = 34,72 %

II. (Fraktion 2)
0,7618 g Substanz = 0,4503 g $BaSO_4$ = 0,2648 g Ba = 34,74 %.

5. Calciumsalz.

Das Calciumsalz erhält man analog dem Baryumsalz durch längeres Digerieren der Säure mit kohlensaurem Kalk. Filtriert man dann von der überschüssigen Kreide ab und dampft das klare Filtrat ein, so erhält man beim Erkalten schuppenartig weisse glänzende Blättchen. Dieselben wurden behufs der Analyse nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und lieferten bei der Krystallwasserbestimmung folgende Resultate:

0,2485 g Substanz verloren beim Trocknen auf 125° = 0,0488 g Wasser = 19,64 %.

Analysen:

I. 0,9400 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,1717 g CaO = 0,1226 g Ca = 13,51 %.

II. 0,1997 g Substanz, bei 125° getrocknet, gaben 0,0378 g CaO = 0,027 g Ca = 13,52 %.

Eine Formel $(C_3H_2N_3O_3)_2Ca$ fordert 13,04 % Ca.

Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem, aber auch im letzteren noch nicht so leicht löslich wie das Baryumsalz.

6. Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz wurde gemäss der Darstellungsweise der beiden zuletzt genannten Salze durch Neutralisieren der Säure mit kohlensaurer Magnesia erhalten. Beim Eindampfen des Filtrates scheidet es sich als ein Magma dünner rhombischer Blättchen aus, die stark auf polarisiertes Licht wirken. Beim langsamen Verdunsten einer konzentrierten Lösung bekommt man grosse wasserhelle Prismen. Zur Krystallwasserbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

Es verloren dabei: 1,3426 g Substanz 0,3770 g Wasser, was einem Verlust von 28,08 % entspricht.

Theoretisch verlangen 9 Molekel aber 27,98 %.

Analyse:

0,9656 g Substanz gaben 0,3567 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,077 g Mg = 8,04 %.

Berechnet für $(C_3H_2N_3O_3)_2Mg$ = 8,57 %.

Das Magnesiumsalz ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem weniger.

7. Zinksalz.

Dasselbe wurde durch Digerieren einer heissen Säurelösung mit überschüssigem kohlensauren Zink erhalten. Nach dem Abfiltrieren und Einengen des Filtrats scheiden sich weisse Blättchen aus, die stark polarisieren und irrisieren. Zum Zwecke weiterer Reinigung muss das Salz nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert werden, in dem es weniger leicht löslich ist als das Baryumsalz. Auf 110° getrocknet nimmt das Zinksalz eine gelbliche Färbung an, die von einer teilweisen Zersetzung herzurühren scheint; das gleiche gilt vom Baryumsalz, jedoch erst bei einer Temperatur von 130°.

Krystallwasserbestimmung:

I. 0,5860 g lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 115° = 0,1520 g Wasser, entsprechend 25,08 %.

II. 1,6394 g Salz verloren beim Erhitzen auf 115° = 0,4099 g H_2O = 25,00 %, was am besten für eine Annahme von 6 Molekeln Krystallwasser stimmt, welche 25,17 % verlangen.

Analysen:

I. 0,434 g Substanz gaben 0,1114 g ZnO = 0,0894 g Zn = 20,59 %.

II. 1,2128 g Substanz gaben 0,3097 g ZnO = 0,2485 g Zn = 20,49 %.

$(C_3H_2N_3O_3)Zn$ fordert 20,25 %.

8. Silbersalz.

Beim Versetzen mit Silbernitrat giebt die Säure einen feinen weissen flockigen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als weisse stark glänzende Blättchen erweist. Dieser Niederschlag ist in viel heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten wieder feinflockig aus. Eine Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes, bei welcher Temperatur es

sich beginnt gelblich zu färben, lieferte folgendes Ergebnis: 0,3200 g Substanz gaben 0,1918 g $AgCl$ = 01444 g Ag = 45,13 %.

Die Theorie verlangt für $C_3H_2N_3O_3Ag$ = 45,76 %.

Das Silbersalz dekrepitiert auf dem erhitzten Platinblech schwach. —

Die im folgenden beschriebenen Salze wurden meist direkt durch Fällung mit Metallsalzlösungen erhalten, einer genaueren Untersuchung jedoch nicht unterworfen.

Bleisalz.

Bleizucker giebt mit der Säure einen aus dünnen Schüppchen bestehenden Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist, und daraus beim Erkalten in dünnen Lamellen krystallysiert, die das Licht stark brechen.

Kupfersalz.

Schwefelsaures Kupfer giebt einen grünlich weissen Niederschlag, der fein krystallinisch ist und sich in heissem Wasser löst. Beim Erkalten der Lösung scheidet er sich zum grössten Teile wieder aus.

Cadmiumsalz.

Dasselbe ist ziemlich leicht löslich, weshalb es auch nicht beim Zusammenbringen eines Cadmiumsalzes mit dem Ammoniumsalz der Säure ausfällt, sondern erst beim Eindampfen der Lösung. Es bildet dann tafelartige Krystalle.

Cobaltsalz.

Dasselbe bildet derbe rhomboedrische stark glänzende Kryställchen von rötlich gelber Farbe, die polarisieren. In heissem Wasser sind sie leicht löslich, wenig dagegen in kaltem.

Nichelsalz.

$NiSO_4$ giebt einen schwach grünlichweissen Niederschlag ohne erkennbare Form; derselbe ist in heissem und kaltem Wasser schwer löslich. Beim Erkalten der Lösung setzt er sich an die Wände des Gefässes an.

Mangansalz.

Dasselbe stellt schöne rhombische Blättchen oder kleine Rhomboederchen dar, die stark polarisieren. Heisses Wasser löst sie leicht.

Eisenoxydulsalz.

Dasselbe wurde durch Fällen der Säure mit Eisenvitriollösung erhalten und bildet einen weisslichen pulverigen mikrokrystallinischen Niederschlag.

Da die vorstehende Untersuchung der Salze noch keinen eigentlichen Aufschluss über die Basicität der zugehörigen Säure zuliess, so wurde versucht auch saure Salze zu erhalten.

Zu dem Zwecke wurde das in Wasser gelöste Natriumsalz mit einem weiteren Molekel Säure in der Wärme behandelt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich Krystalle aus, die sich wieder als freie Säure erwiesen und zwar der Quantität nach der angewandten Menge Säure (1 Molekel) gleichkamen. In der Mutterlauge blieb das leicht lösliche Natriumsalz zurück. Somit dürfte wohl nachgewiesen sein, dass die Säure eine einbasische ist und als solche nur neutrale Salze biden kann.

Äthylester der Säure.

Zur Darstellung des Esters wurde die Säure in absolutem Alkohol gelöst und in die alkoholische Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Sättigen der Lösung mit Salzsäure, schied sich am Boden des Gefässes ein weisser pulveriger Niederschlag aus, der sich jedoch als unveränderte Säure erwies. Die überstehende alkoholische Lösung wurde abfiltriert und abdestilliert. Das im Kolben Zurückgebliebene erstarrte krystallinisch und wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält dann schöne weisse Nadeln, die bei 104^0—105^0 schmelzen. Zur Entfernung von noch anhaftender Säure wurde vorher der Ester noch mit kleinen Mengen kohlensauren Natrons behandelt.

Erwärmt man den Ester auf dem Uhrglas auf dem Wasserbade, so sublimiert derselbe in prachtvollen quadratischen Täfelchen heraus, die stark irrisieren. In Alkohol ist der Ester sehr leicht löslich.

Die geringe Menge des Materials liess leider keine Analyse zu. —

Schlussfolgerung.

Komme ich nochmals auf die Säure selbst zurück, so ist zu konstatieren, dass bei ihrer Darstellung durch Oxydation der Ammoniakverbindung mit Permanganatlösung nur ein Teil des Kohlen- und Wasserstoffes des ursprünglichen Ausgangsproduktes oxydiert worden ist, dass jedoch sämtlicher Stickstoff sich noch vorfindet. Denn es ist wohl beim Ansäuern des Oxydationsproduktes Kohlensäureentwickelung zu bemerken, aber es kann in keiner Weise, selbst bei versuchter quantitativer Untersuchung die geringste Spur von Ammoniak nachgewiesen werden. Diese Thatsache nun lässt sich wohl auch damit in Einklang bringen, dass aus einem Ausgangsprodukt von der Formel $C_{24}H_{22}N_{18}O_9$ resp. $C_{12}H_{11}N_9O_3$ eine Verbindung von der einfachsten Formel $C_3H_3N_3O_3$, die also noch sämtlichen Stickstoff enthält, entstehen kann, wie es eben auch die Bildung meiner Säure zeigt.

Nach dem unternommenen Vergleichen meiner Säure mit den schon in so grosser Zahl vorhandenen Isomeren der Cyanursäure[1]) oder Fulminursäure konnte keinerlei Identität mit einer derselben nachgewiesen werden; sie stellt somit also wohl, wie auch schon im früheren gesagt, ein neues Isomeres dieser Verbindungen dar.

Blickt man auf vorstehende Untersuchungen zurück, so reichen die bis jetzt gemachten Forschungen und Beobachtungen in Bezug auf die Ammoniakverbindung noch nicht völlig aus, um einen klaren Einblick in die Konstitution dieses interessanten durch seinen Stickstoffgehalt ausgezeichneten und dabei doch relativ sehr beständigen Kondensationsproduktes zu erhalten.

Dagegen erscheint es zuverlässig, einige Betrachtungen bezüglich der Bildung dieses Körpers und der Natur des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton ent-

[1]) Journ. f. Chem. (2) 32, 476.

stehenden Produktes, das zu seiner Entstehung Veranlassung giebt anzustellen.

Zunächst ist es wenig wahrscheinlich, dass aus der von Behrend und Schmitz in dem aus Aceton und Salpetersäure gebildeten Öl angenommenen Verbindung:

$$CH_3.CO\begin{cases} ONO \\ NOH \end{cases} \text{ resp. } CH_3.CO.C\begin{cases} NO_2 \\ NOH \end{cases}$$

das Kondensationsprodukt $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ resp. $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ durch Einwirkung von Ammoniak unter Austritt von Wasser entstehen kann. Aber auch, wenn man die jedenfalls leicht verseifbare Gruppe „*ONO*“ bei der Einwirkung des Ammoniaks durch „*OH*“ oder „NH_2“ sich ersetzt denkt, ist es unmöglich ein Kondensationsprodukt von der von mir durch Analysen festgestellten Zusammenstellung abzuleiten.

In beiden Fällen muss, wie es aus den beiden Gleichungen I und II hervorgeht:

$$\begin{aligned}
\text{I.}\quad 8CH_3.CO.C(OH)(NOH) &= C_{24}H_{40}N_8O_{24} \\
+\,10NH_3 &= \quad H_{30}N_{10} \\
&= C_{24}H_{70}N_{18}O_{24} \\
-\,18H_2O &= \quad H_{36}\quad O_{18} \\
&= C_{24}H_{34}N_{18}O_6 \\
\text{II.}\quad 8CH_3.CO.C(NH_2)(NOH) &= C_{24}H_{48}N_{16}O_{16} \\
+\,2NH_3 &= \quad H_6\ N_2 \\
&= C_{24}H_{54}N_{18}O_{16} \\
-\,10H_2O &= \quad H_{20}\quad O_{10} \\
&\quad C_{24}H_{34}N_{18}O_6
\end{aligned}$$

ein Produkt entstehen, welches bei gleichem Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt viel zu viel Wasserstoff enthielte. Viel wahrscheinlicher erscheint es, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton neben der von Behrend und Schmitz charakterisierten Verbindung auch noch, und zwar verhältnismässig in nicht unerheblicher Menge der Aldehyd „*CHO.CO.CH:NOH*“ enthalten ist. Es ist allerdings noch nicht gelungen diese Verbindung selbst aus dem Öl zu isolieren, was bei der voraussichtlichen grossen Unbeständigkeit einer solchen und in Berücksichtigung der Thatsache, dass

dieselbe nur einen Bruchtheil des Oles ausmacht, nicht auffallend erscheint.

Die Condensation einer solchen Verbindung mit dem Ammoniak vollzieht sich dann nach dem Schema:

$$\begin{aligned} 8C_3H_3NO_3 &= C_{24}H_{24}N_8O_{24} \\ +\,10NH_3 &= \underline{\quad H_{30}N_{10} \quad} \\ &= C_{24}H_{54}N_{18}O_{24} \\ -\,18H_2O &= \underline{\quad H_{36} \quad O_{18} \quad} \\ & C_{24}H_{18}N_{18}O_7 \end{aligned}$$

somit in einer Weise, welche ungefähr der Bildung des Glycosins aus Glyoxal und Ammoniak entspricht und zu einem Produkt führt, welches von der durch die Analyse festgestellten Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ nur um eine Differenz von 4 Wasserstoffatomen sich entfernt. Macht man die ausserdem keineswegs einer gewissen Wahrscheinlichkeit entbehrende Annahme, dass bei dem Kondensationsvorgang sich nicht nur der Isonitrosoaldehyd $CHO.CO.CH:NOH$ sondern auch die Behrendsche Verbindung $CH_3.CO.C.ONO:NOH$ bezüglich die durch Ammoniak daraus zunächst hervorgegangenen Verseifungsprodukte $CH_3.CO.C.OH:NOH$ oder $CH_3.CO.C.NH_2:NOH$ sich beteiligt haben, z. B. nach dem Schema:

$$\begin{aligned} 6CHO.CO.C.H:NOH &= C_{18}H_{18}N_6\ O_{18} \\ +\,2CH_3.CO.C.CH:NOH &= C_6\ H_{10}N_2\ O_6 \\ +\,10NH_3 &= \quad H_{30}N_{10} \\ &= \underline{\quad C_{24}H_{58}N_{18}O_{24} \quad} \\ -\,18H_2O &= \quad H_{36} \quad O_{18} \\ & \underline{\quad C_{24}H_{22}N_{18}O_6 \quad} \end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned} 6CHO.CO.CH:NOH &= C_{18}H_{18}N_6\ O_{18} \\ +\,CH_3.CO.C.NH_2:NOH &= C_6\ H_{12}N_4\ O_4 \\ +\,8NH_3 &= \quad H_{24}N_8 \\ & \underline{\quad C_{24}H_{54}N_{18}O_{22} \quad} \\ -\,16H_2O &= \quad H_{32} \quad O_{16} \\ & \underline{\quad C_{24}H_{22}N_{18}O_6 \quad} \end{aligned}$$

so gelangt man zu einer in völliger Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen stehenden Formel. —

Als ein weiterer Grund, dass das von mir untersuchte Ammoniakkondensationsprodukt der Hauptsache nach aus einem Acetonderivat, in welchem keine Methylgruppe mehr vorhanden ist, stammen muss, ist noch anzuführen, dass nach den von mir bei der Oxydation erhaltenen Resultaten in der Verbindung $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ selbst kein Methyl mehr angenommen werden kann, indem es nicht möglich war unter den Oxydationsprodukten die geringste Spur von Essigsäure zu konstatieren und auch die als Hauptprodukt entstehende Säure $C_3H_3N_3O_3$, wie sich schon aus der Thatsache, dass ihre sehr beständigen Salze nach der Formel $C_3H_2N_3O_3M$ zusammengesetzt sind, ergiebt, kein Methyl enthalten kann.

Auch die im folgenden nur kurz angeführten Versuche sind nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung des Vorganges bei der Bildung des Kondensationsproduktes $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$:

I. 20 g Aceton wurden der Einwirkung von 20 g rauchender Salpetersäure nach der von mir beschriebenen Methode unterworfen. Es resultierten hierbei 15 ccm des öligen Produktes, die weiterhin bei der Kondensation mit Ammoniak 0,62 g der Ammoniumverbindung gaben.

II. Aus 20 g Aceton erhielt ich durch Einleiten von salpetriger Säure nach der von Sandmeyer angegebenen Methode 22 ccm des Salpetrigsäureproduktes, das mit Ammoniak versetzt 0,57 g Ammoniakverbindung lieferte.

III. 20 g Aceton wurden nach Versuch II durch Einleiten von salpetriger Säure umgesetzt und dann dieses Salpetrigsäureprodukt des weiteren mit 10 g rauchender Salpetersäure oxydiert. Es fand hierbei nochmals eine lebhafte Reaktion statt. Aus dem Oxydationsprodukt erhielt ich 16 ccm Öl. Diese gaben mit Ammoniak 1,42 g des Kondensationsproduktes. —

Zu Versuch II sei noch bemerkt, dass das resultierende Ammoniakprodukt vollständig mit dem nach meiner Methode gewonnenen, mit dem nach Versuch I erhaltenen, identisch ist. Denn die durch Oxydation mit Permanganatlösung aus diesem

Kondensationsprodukt resultierende Säure $C_3H_3N_3O_3$ erwies sich sowohl durch Ansehen, Zersetzungspunkt (216°) und Verhalten beim Krystallisieren, als auch vor allen durch eine ausgeführte Löslichkeitsbestimmung als vollständig übereinstimmend mit der nach Versuch I aus dem Ammoniakprodukt durch Oxydation resultierenden Säure.

Die aus den obigen Versuchen gemachten Beobachtungen, dass auch das durch Einleiten von salpetriger Säure in Aceton entstehende Öl, in welchem nach Sandmeyer hauptsächlich eine Verbindung des Isonitrosoacetons angenommen werden muss, mit Ammoniak das gleiche Kondensationsprodukt $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$, wenn auch in geringerer Menge liefert, dass aber, wenn das Salpetrigsäureprodukt an Stelle des reinen Acetons mit Salpetersäure behandelt wird, ein Öl entsteht, das beim Zusammentreten mit Ammoniak unverhältnismässig mehr von dem Ammoniakderivat liefert, als wenn die Salpetersäure allein auf Aceton zur Einwirkung gelangt, verdienen, um es hier nochmals zu wiederholen, für die Beurteilung des Vorganges bei der Bildung meines Condensationproduktes ganz besondere Beachtung.

Die mehr oder weniger hohe Ausbeute an Ammoniakprodukt, je nachdem dessen Darstellungsweise nach Versuch II oder III vorgenommen wird, findet vielleicht noch im folgenden ihre nähere Erklärung:

Bei dem nach Versuch II gewonnenen Salpetrigsäureprodukte des Acetons, wird in der Hauptsache eine Verbindung des Isonitrosoacetons sich bilden neben wenig von dem durch die schwach oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure hervorgerufenen Aldehytnitrosoverbindung *CHO.CO.CH:NOH.* Die Kondensation mit Ammoniak wird also, da nach der im früheren ausgesprochenen Ansicht, dass hauptsächlich die Aldehydnitrosoverbindung mit Ammoniak sich kondensiert, eine geringe Ausbeute an dem Ammoniumprodukt zur Folge haben.

Wirkt nun aber, wie es Versuch III veranschaulicht, auf das nach Versuch II erhaltene Salpetrigsäureprodukt noch des weiteren rauchende Salpetersäure ein, so ist es

vielleicht berechtigt anzunehmen, dass dann erst durch die energisch oxydierende Wirkung der Salpetersäure die Isonitrosoverbindung zum grössten Teile in die Aldehydnitrosoverbindung übergeht, die aber natürlich nach dem Zusammenbringen mit Ammoniak eine um so grössere Ausbeute in Bezug auf das Kondensationsprodukt liefern wird.

Es wird auf diesem Wege wahrscheinlich möglich sein, das Zwischenprodukt der Kondensation in solcher Menge zu erhalten, dass an die Isolierung desselben mit Erfolg herangetreten werden kann.

Heinrich Apetz wurde am 10. Juli 1869 zu Meuselwitz, Sachsen-Altenburg, geboren, wo er bis zum 14. Lebensjahre die dortige Privatschule besuchte. Nach seiner Konfirmation trat er in das Realgymnasium zu Leipzig ein; hierselbst erlangte er Ostern 1889 das Zeugnis der Reife.

Behufs Studiums der Chemie studierte er 3 Semester in Dresden, 2 in Jena, 5 in Stuttgart und 1 in Erlangen.

Während dieser Zeit besuchte er die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren: Hempel, Schmitt, Töpler, Knorr, Kalkowsky, Hell, Häussermann, Fischer, Beckmann, Öbbeke und Wiedemann.

Allen diesen seinen Lehrern spricht der Verfasser hiermit seinen herzlichsten Dank für die Belehrung aus, die sie ihm haben zu teil werden lassen, insbesondere aber dem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Hell in Stuttgart, der ihn zu vorstehender Arbeit veranlasste.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.